

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

XP-002274995

AN - 1986-223210 [34]

- A - [001] 014 04- 055 056 057 061 062 063 140 226 231 255 368 386 393 479
532 536 609 658 659 688 725
- [002] 014 034 04- 055 056 140 226 231 255 27& 368 386 393 479 532 536
609 658 659 725
- [003] 014 034 04- 055 056 074 076 081 140 226 231 255 27& 368 386 393
479 532 536 609 658 659 725
- [004] 014 034 04- 055 056 074 077 081 140 226 231 255 27& 368 386 393
479 532 536 609 658 659 725
- [005] 014 034 04- 055 056 072 074 076 140 226 231 255 27& 368 386 393
479 532 536 609 658 659 725

AP - JP19840274470 19841228; JP19840274470 19841228; [Based on J61155464]
CPY - HODO

DC - A89 E12 E24 G08 P84 S06

FS - CPI;GMPI;EPI

IC - C09B45/12 ; G03G9/08 ; G03G9/083

KS - 0209 0231 0299 0304 0306 0311 0376 0495 0502 0759 1277 1282 1985 1990
2326 2542 2572 2806 2808 3160

MC - A12-L05C2 E21-B04 G06-G05
- S06-A04C1

M4 - [01] A426 A960 C316 C710 G010 G011 G012 G013 G014 G015 G016 G017 G018
G019 G023 G112 G221 H341 H342 H343 H4 H402 H403 H404 H405 H442 H443
H444 H541 H542 H543 H600 H602 H608 H609 H641 H642 H643 H715 H721 H722
H723 H8 J0 J011 J012 J013 J014 J231 J232 J241 J242 J3 J331 J332 J341
J342 K0 K353 K399 K431 K442 K499 K5 K534 M1 M122 M129 M136 M145 M210
M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225 M231 M232
M233 M240 M262 M271 M272 M273 M280 M281 M282 M283 M320 M411 M510 M520
M533 M540 M630 M781 M903 Q130 Q344 Q346 R036 R043 W002 W030 W031 W032
W033 W111 W122 W131 W321 W336

PA - (HODO) HODOGAYA CHEM IND CO LTD

PN - JP61155464 A 19860715 DW198634 009pp
- JP4075263B B 19921130 DW199252 C09B45/12 020pp

PR - JP19840274470 19841228

XA - C1986-096445

XIC - C09B-045/12 ; G03G-009/08 ; G03G-009/083

XP - N1986-166466

- AB - J61155464 Toner comprises essentially (A) resin binder, (B) colorant and (C) metal complex of formula (I) X1 and X2 are each H, lower alkyl, lower alkoxy, -NO2 or halogen, m and m' are each integer of 1-3, R1 and R3 are each 1-18C alkyl, alkenyl, sulpo-amide, mesyl, sulphonic SO3H, carboxy ester gp. -OH, 1-18C alkoxy, acetyl amino, benzoylamino or halogen, n and n' are each integer of 1-3, R2 and R4 are each H or -NO2 and A (+) is J(+), Na(+), K(+), or ammonium ion.
- The binder resin is pref. polystyrene, polyvinyl toluene, styrene/substd. styrene copolymer, styrene/(meth)acrylate ester copolymer, styrene/acrylonitrile copolymer, poly-vinyl chloride, epoxy resin, modified rosin or phenol resin.
 - USE/ADVANTAGE - The metal complex is charged negatively and has high compatibility with the binder resin to be distributed uniformly into the resin. The electrographic toner provides clear images free from fogging. (9pp Dwg.No. 0/0)

IW - ELECTROGRAPH TONER CONTAIN NEGATIVE CHARGE IRON COMPLEX HYDROXYPHENYL
AZO NAPHTHOL DERIVATIVE RESIN BIND COLOUR

IKW - ELECTROGRAPH TONER CONTAIN NEGATIVE CHARGE IRON COMPLEX HYDROXYPHENYL
AZO NAPHTHOL DERIVATIVE RESIN BIND COLOUR

NC - 001

OPD - 1984-12-28

ORD - 1986-07-15

PAW - (HODO) HODOGAYA CHEM IND CO LTD

TI - Electrographic toner - contg. negatively charged iron complex of
hydroxyphenyl:azo naphthol deriv., resin binder and colourant

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 昭61-155464

⑪ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和61年(1986)7月15日

C 09 B 45/12
G 03 G 9/08

7433-4H
7381-2H

審査請求 未請求 発明の数 2 (全9頁)

⑭ 発明の名称 金属錯塩化合物および電子写真用トナー

⑮ 特 願 昭59-274470

⑯ 出 願 昭59(1984)12月28日

⑰ 発 明 者 新 村 勲 東京都北区神谷三丁目7番6号 保土谷化学工業株式会社
中央研究所東京分室内

⑱ 発 明 者 山 鹿 博 義 東京都北区神谷三丁目7番6号 保土谷化学工業株式会社
中央研究所東京分室内

⑲ 発 明 者 阿 久 沢 昇 東京都北区神谷三丁目7番6号 保土谷化学工業株式会社
中央研究所東京分室内

⑳ 発 明 者 小 宮 誉 子 東京都北区神谷三丁目7番6号 保土谷化学工業株式会社
中央研究所東京分室内

㉑ 出 願 人 保土谷化学工業株式会 東京都港区虎ノ門1丁目4番2号
社

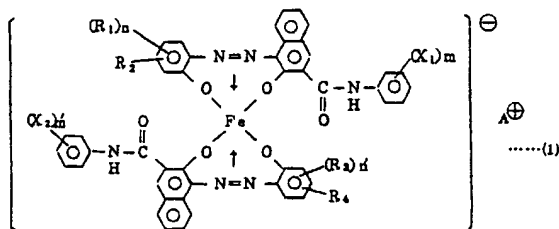
明 細 書

1. 発明の名称

金属錯塩化合物および電子写真用トナー

2. 特許請求の範囲

1. 下記一般式

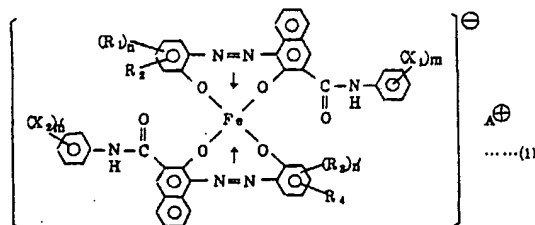


[式中、X₁およびX₂は水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ニトロ基またはハロゲン原子を表わし、X₁とX₂は同じであっても異なってもよく、mおよびm'は1~3の整数を表わし、R₁およびR₂は水素原子、C_{1~10}のアルキル、アルケニル、スルホンアミド、メシル、スルホン酸、カルボキシエステル、ヒドロキシ、C_{1~10}のアル

コキシ、アセチルアミノ、ベンゾイルアミノ基またはハロゲン原子を表わし、R₁とR₂は同じであっても異なってもよく、mおよびm'は1~3の整数を表わし、R₃およびR₄は水素原子またはニトロ基を表わし、A⁺は水素イオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、アンモニウムイオンを表わす。]

て表わされる金属錯塩化合物。

2. 下記一般式



[式中、X₁およびX₂は水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ニトロ基またはハロゲン原子を表わし、X₁とX₂は同じであっても異なってもよく、mおよびm'は1~3の整数を表わし、R₁およびR₂は水素原子、C_{1~10}のアルキル、アルケニル、スルホンアミド、メシル、スルホン酸、カルボキシエステル、ヒドロキシ、C_{1~10}のアル

もよく、 m および m' は1~3の整数を表わし、 R_1 および R_2 は、水素原子、 C_{1-18} のアルキル、アルケニル、スルホンアミド、メシル、スルホン酸、カルボキシエステル、ヒドロキシ、 C_{1-18} のアルコキシ、アセチルアミノ、ベンゾイルアミノ基またはハロゲン原子を表わし、 R_1 と R_2 とは同じであっても異ってもよく、 n および n' は1~3の整数を表わし、 R_3 および R_4 は水素原子またはニトロ基を表わし、 A^{\oplus} は水素イオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、アンモニウムイオンを表わす。)で表わされる金属錯塩化合物を含有することを特徴とする電子写真用トナー。

3 発明の詳細な説明

本発明は、金属錯塩化合物および電子写真、静電記録などの静電潜像を現像するためのトナーに関する。

電子写真は光導電性物質などにより構成された光導電体上に潜像を構成し、これを粉末現像剤で現像し顕像化、さらに熱あるいは溶剤、場合によっては圧力によって紙上に定着する方法が一般的

ものである。

一般に現像粉は合成樹脂に染料、顔料などの着色剤を混合した微粒子粉末である。

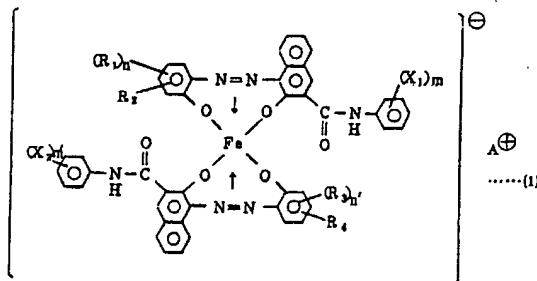
現像粉を負に帯電するため、それに混合する染料は着色とともに荷電制御剤としての静電特性が重要な役割を果たしている。とくに着色剤として従来使用されている染料、顔料はほとんど正に帯電するものが多く、負に帯電するとしても帯電性が弱く、正反像が入りまじったり、かぶりを生じたりして鮮明な画像が得られなかった。

本発明者らは、この点に着目して負の特性を有し、とくに使用樹脂との相容性がきわめて良好な金属錯塩化合物を開発した。この結果従来使用されていた着色剤の欠点をすべて改良した静電特性のすぐれた現像粉を製造することができた。すなわち、本発明の第1の発明は、次式

(以下余白)

である。このような電子写真の現像剤としては現像粉あるいはトナーと呼ばれる樹脂と着色剤とから成る微粒子粉末とキャリアーと呼ばれる微小なガラス玉あるいは鉄粉または各種樹脂表面処理した鉄粉などの混合物が使用される。またこの場合、キャリアーとして極めて微細なフエライトあるいはマグネタイトなどを使用したものが一成分系現像剤と呼ばれ、前者のものと区別することもできる。本発明はこれらの現像剤のトナーと呼ばれる現像粉に関するものである。光導電体層は正または負に荷電することができるので、オリジナルの下で露光により正または負の静電潜像が得られる。そこで負の静電潜像上に正に帯電したボジーポジ像が生ずる。しかし正の静電潜像上に負に帯電した現像粉で現像を行うと黒白のトーンが逆になってオリジナルの陰面すなわちボジーネガ像が得られる。このように電子写真用の現像粉としては正に帯電した現像粉と負に帯電した現像粉の二種類がある。

本発明はこのうち負に帯電する現像粉に関する



[式中、 X_1 および X_2 は水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ニトロ基またはハロゲン原子を表わし、 X_1 と X_2 は同じであっても異なってもよく、 m および m' は1~3の整数を表わし、 R_1 および R_2 は水素原子、 C_{1-18} のアルキル、アルケニル、スルホンアミド、メシル、スルホン酸、カルボキシエステル、ヒドロキシ、 C_{1-18} のアルコキシ、アセチルアミノ、ベンゾイルアミノ基またはハロゲン原子を表わし、 R_1 と R_2 は同じであっても異なってもよく、 n および n' は1~3の整数を表わし、 R_3 および R_4 は水素原子またはニトロ

基を被置き、 A^{\oplus} は水素イオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、アンモニウムイオンを被置きす。]

で表わされる金属錯塩化合物であり、第2の発明は、上記一般式(1)で表わされる金属錯塩化合物を荷電制御剤および着色剤として含有する電子写真用現像粉である。

上記金属錯塩化合物は静電的に負に帯電する性質を有し、したがって適当な現像樹脂と所望の割合で混合して負に帯電する現像粉をきわめて容易にうるることができる。

また上記式(1)で示される化合物に類似するトナー用着色剤としての金属錯塩化合物は次に詳述するように数多くあるが、本発明に係る化合物は公知化合物と比較して、現像粉用樹脂に対する相容性がとくに良好である。したがって現像粉微粒子のそれぞれに均一に分布する。このことは現像粉の荷電特性に対し重要な点である。さらに本発明の染料はそれ自身、負帯電量がきわめて大である。

金属錯塩化合物を含有する電子写真用トナーに

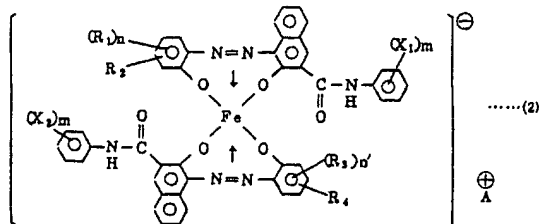
ついては、例えば、特公昭41-20153、特公昭43-17955および特公昭43-27596号公報等により既知であるが、本発明の一般式(1)で表わされる金属錯塩化合物を含有するトナーは、これら公報に記載のものに比較して、帯電性において優れており、また変異原性試験(エームズテスト)においても陰性を示すものであり、電子写真用トナーとして好適である。

一方発明者らは、すでに類似化合物として金属錯塩化合物を含有する電子写真用トナーを特開昭57-141452および58-111049号として出願しているが、その発明にくらべ本願発明のものは鉄錯化合物であるために先願の重金属類の錯化合物に対し、本発明の化合物はその製造上の安全性からも極めて有利なものである。

更にトナーの主成分のバインダーである各種樹脂類に対し、相溶性あるいは溶解性が極めて良好となるために、電子写真用トナーの添加剤として使用した場合、トナーの連続複写における帯電安定性に優れ、かつ着色力が高いことから複写画像

が極めて鮮明となり、しかも陰陽性のある優れた複写物を得ることができた。

本発明の金属錯塩化合物は、まず特開昭58-111049号公報の記載に準じ下記式



(式中、 X_1 、 X_2 、 n 、 m および A^{\oplus} は上記(1)式で定義した通りである。)

で示される金属錯塩化合物を容易に合成することが出来る。

本発明のトナーは前記金属錯塩化合物の他に、結着物質と着色物質を含有するが、本発明のトナーに好適に使用できる結着物質としては、ポリス

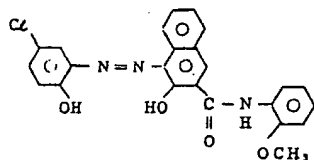
チレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の単量体、スチレンー置換スチレン共重合体、スチレンーアクリル酸エステル系の共重合体、スチレンーメタアクリル酸エステル系の共重合体、スチレンーアクリロニトリル共重合体、ポリ塩化ビニル系、ポリエチレン、シリコン樹脂、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミド、エポキシ樹脂、変性ロジン、フェノール樹脂などの単独あるいは混合して用いることができる。

着色物質としては、たとえばC.I.ピグメントイエロー12、C.I.ソルベントイエロー16、C.I.ディスパーズイエロー33、C.I.ピグメントレッド122、C.I.ソルベントレッド19、C.I.ピグメントブルー15、C.I.ピグメントブラック1、C.I.ソルベントブラック3、C.I.ソルベントブラック22およびカーボンブラックなどを用いる事ができる。また従来の公知の荷電制御剤の作用を有する有色染料と併用する事によって、公知の荷電制御剤の長期安定性に欠ける欠点を大幅に改良できることも本発明の特徴の一つである。

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、部とは、重量部である。

実施例 1

14.4部の4-クロロ-2-アミノフェノールを26部の濃塩酸および水400部と共にかきまぜた後、氷冷し0～5℃とし、亜硝酸ナトリウム6.9部を加え、同温で2時間かきまぜてジアゾ化した。このジアゾ化合物を0～5℃で水300部、10部の水酸化ナトリウムおよび29.3部の3-ヒドロキシ-2-ナフト-0-アニシジッドの混合液に注入しカップリング反応を行った後、次の構造式を有するモノアゾ化合物を単離した。



このモノアゾ化合物のペーストを120部のエチレングリコールに溶解し、5部の水酸化ナトリウ

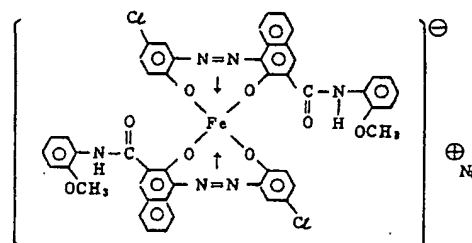
酸ボールミル中で粉砕して負帯電する微細な現像粉を得た。

次にコロナ放電(+5000V)により帯電させたセレン感光板上に正の静電潜像を形成させ、このポジ像を紙に転写させて加熱定着することによってかぶりのない鮮明でしかもハーフトーンの明確な画像が得られ、また連続複写(ランニング)9万枚目でもトナーの現像特性にほとんど変化なく初期画像と同じ良好な複写物を得た。またトナーの帯電量をブローオフ法で測定、初期帯電-23.0 $\mu\text{C/g}$ であり、ランニング10万枚目におけるトナーの帯電量は-22.5 $\mu\text{C/g}$ で初期値とほとんど差がなく、さらに帯電分布については-22.4～-23.2 $\mu\text{C/g}$ でほぼ均一であり、いずれもトナーとして極めて優れていた。

実施例 2～15

実施例1に準じ、金属錯塩化合物を合成し、次に表に示す現像剤組成で、実施例1と同様の操作によりトナーを得、これらのトナーの画像性および帯電特性についてもあわせて表にまとめて示した。

ムおよび8.5部の塩化第二鉄を加え、110～120℃で3時間かきまぜ金属化を行った後、常温まで冷却し、析出した生成物をろ別し50～60℃減圧乾燥して下配式で示される黒褐色微粉末の鉄錯塩化合物45部を得た。

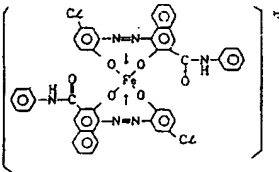
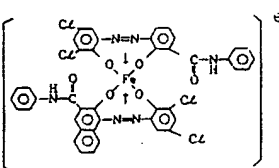


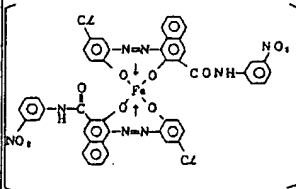
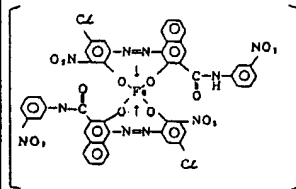
この鉄錯塩化合物をジメチルホルムアミドに溶解させると黒褐色(最大吸収波長450nm)を呈した。

トナーの製造:

ステレン-アクリル共重合系樹脂100部にカーボンブラック7部と前記合成した鉄錯塩化合物1.2部を加え、よく混合後、加熱溶解させて冷却

特開昭61-155464(5)

実施例	金 属 錯 塩 化 合 物	現 像 剤 の 組 成	画 像 性		トナーの帯電特性 (μc/g)		
			初 期	通 続 10万枚目	安 定 性		分 布
					初 期	通 続 10万枚目	
2		スチレン- <i>o</i> -ブチルアクリレート : 20部 カーボンブラック : 1部 左記金属錯塩化合物 : 0.2部 成膜キャリアー : 500部	黒色鮮明	初期と同じ	-210	-208	-209~210
3		上記金属錯塩化合物のかわりに左記金属錯塩化合物 : 0.2部	黒色鮮明	初期と同じ	-220	-215	-203~205

実施例	金 属 錯 塩 化 合 物	現 像 剤 の 組 成	画 像 性		トナーの帯電特性 ($\mu\text{c/g}$)			
			初 期	通 続 10 万 枚 目	安 定 性		分 布	
					初 期	通 続 10 万 枚 目		
4		<p>ポリエチレンワックス : 50部 エチレン-酢酸ビニル 共重合体 : 40部 左記金属錯塩化合物 : 1部 マグネサイト : 50部</p>	黒色鮮明	初期と同じ	-185	-184	-182~-185	
5		<p>実施例3の金属錯塩化合物 のかわりに左記金属錯塩化 合物 : 0.5部</p>	黒色鮮明	初期と同じ	-188	-186	-185~-188	

特開昭61-155464(6)

実施例	金属錯塩化合物	現像剤の組成	画像性		トナーの帯電特性($\mu\text{c}/\text{g}$)		
			初期	速乾 10万枚目	安定性		分布
					初期	速乾 10万枚目	
6		フェノール樹脂 : 12部 ポリエステル樹脂 : 9部 C.I. ピグメントブルー15 : 0.1部 カーボンブラック : 1.5部 左記金属錯塩化合物 : 0.5部 シリコン樹脂コーティング 顔料キャリアー : 400部	青灰色 鮮明	初期と同じ	-215	-214	-214~-215
7		上記金属錯塩化合物のかわりに左記金属錯塩化合物 : 0.5部	青灰色 鮮明	初期と同じ	-215	-212	-211~-213

実施例	金属錯塩化合物	現像剤の組成	画像性		トナーの帯電特性($\mu\text{c}/\text{g}$)		
			初期	速乾 10万枚目	安定性		分布
					初期	速乾 10万枚目	
8		スチレン-アクリル共重合体 : 1.5部 カーボンブラック : 1部 C.I. ノルベントブラック22 : 0.2部 左記金属錯塩化合物 : 0.1部 顔料キャリアー : 300部	黒色鮮明	初期と同じ	-221	-214	-219~-222
9		上記金属錯塩化合物のかわりに左記金属錯塩化合物 : 0.1部	黒色鮮明	初期と同じ	-182	-181	-180~-183

特開昭61-155464(7)

実施例	金 属 錯 塩 化 合 物	現 像 剤 の 組 成	耐 性 性		トナーの帯電特性 ($\mu\text{c/g}$)		
			初 期	通 続 10万枚目	安 定 性		分 布
					初 期	通 続 10万枚目	
10		スチレン-アクリル共重合体 : 15部 カーボンブラック : 1部 C.I. ソルベトブラック 22 : 0.1部 左記金属錯塩化合物 : 0.2部 鉄粉キャリアー : 300部	黒色鮮明	初期と同じ	-185	-183	-184~-186
11		実施例6の金属錯塩化合物 のかわりに左記金属錯塩化合物 : 0.2部	黒色鮮明	初期と同じ	-175	-172	-171~-173

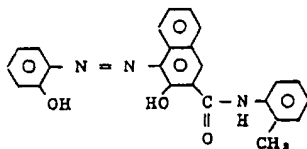
実施例	金 属 錯 塩 化 合 物	現 像 剤 の 組 成	耐 性 性		トナーの帯電特性 ($\mu\text{c/g}$)		
			初 期	通 続 10万枚目	安 定 性		分 布
					初 期	通 続 10万枚目	
12		スチレン-アクリル共重合体 : 40部 ポリエステル樹脂 : 5部 シリコンワックス : 4部 カーボンブラック : 3部 C.I. ソルベトブラック3 : 0.1部 左記金属錯塩化合物 : 0.1部 鉄粉キャリアー : 800部	黒色鮮明	初期と同じ	-184	-184	-184~-185
13		上記金属錯塩化合物のかわ りに左記金属錯塩化合物 : 0.1部	黒色鮮明	初期と同じ	-184	-183	-182~-184

実施例	金属錯塩化合物	現像剤の組成	画像性		トナーの帯電特性($\mu\text{C}/\text{g}$)		
			初期	連続 10万枚目	安定性		分布
					初期	連続 10万枚目	
14		スチレン-アクリル 共重合体 : 20部 カーボンブラック : 2部 左記金属錯塩化合物 : 0.2部 炭粉キャリアー : 400部	黒色鮮明	初期と同じ	-199	-197	-186~-199
15		上記金属錯塩化合物のかわ りに左記金属錯塩化合物 : 0.2部	黒色鮮明	初期と同じ	-183	-182	-182~-183

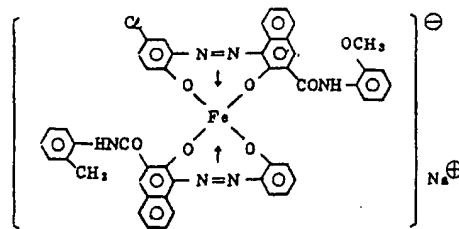
実施例 16

金属錯塩化合物の合成 ;

実施例 1 で合成したモノアゾ化合物のペーストを 150 部のエチレングリコールに溶解し、ついで炭酸炭 10 部および炭酸第二鉄 40 部を加え、95~100℃で3時間かきまぜ錯塩化を行った後、実施例 1 に準じ 0.1 モルスケールで合成した下記モノアゾ化合物のペーストを加え、



12 部の水酸化ナトリウムおよび 11 部の酢酸ナトリウムを加えて 95~100℃で2時間かきまぜて非対称 1:2 型鉄錯塩化合物を生成し、析出した生成物を常温でろ別、単離したウェットケーキは 50~60℃減圧乾燥して下記式で示される黒色微粉末の鉄錯塩化合物 95 部を得た。



この鉄錯塩化合物をジメチルホルムアミドに溶解させると黒色(最大吸収波長 445 nm)を呈した。

トナーの製造 ;

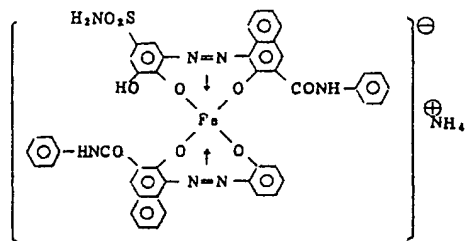
この鉄錯塩化合物を用いて実施例 1 と同様に処理し、現像剤を得た。

次にコロナ放電(+5000V)により帯電させたセレン感光板上に正の静電潜像を形成させ、このボジ像を紙に転写させて加熱定着することによってかぶりのない鮮明でしかもハーフトーンの明確な画像が得られ、また連続複写(ランニング)9万枚目でもトナーの現像特性にほとんど変化なく初期画像と同じ良好な複写物を得た。またトナ

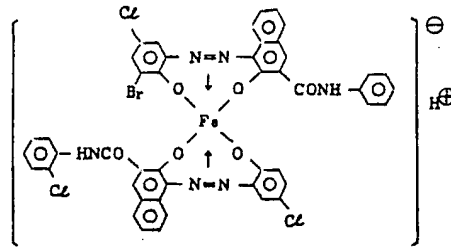
一の帯電量をブローオフ法で測定したところ、初期帯電 $-2.1.3 \mu\text{c}/\text{g}$ であり、ランニング10万枚目に於けるトナーの帯電量は $-2.1.0 \mu\text{c}/\text{g}$ で初期値とほとんど差がなく、さらに帯電分布については $-2.1.0 \sim -2.1.4 \mu\text{c}/\text{g}$ でほぼ均一であり、いずれもトナーとして極めて優れていた。

実施例16の鉄錯塩化合物のかわりに、下記に示す金属錯塩化合物を使用することによっても実施例16と同様に極めて優れたトナーを得ることができた。

実施例17



実施例18



特許出願人 住友化学工業株式会社